

14. 4. 2004

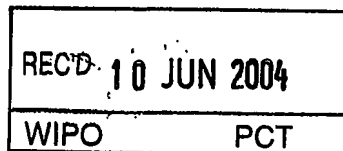
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 4月28日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-123751  
[ST. 10/C]: [JP2003-123751]



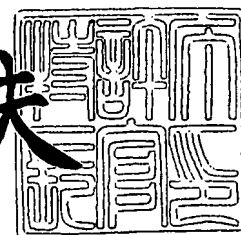
出 願 人  
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-4232

【提出日】 平成15年 4月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市須磨区中島町 2 - 5 - 1 9 - 3 0 2

【氏名】 三枝 一範

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町古宮 3 7 3 - 2

【氏名】 吉見 智之

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6 - 3 1 - 1 7 三青荘

【氏名】 刀棚 宏司

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を加熱ストリップングすることにより揮発性シロキサンを低減することを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

【請求項 2】 スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂が、ラテックス状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を凝固して得られるものである請求項 1 に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

【請求項 3】 ポリオルガノシロキサン含有樹脂が、ポリオルガノシロキサン系粒子の存在下に一官能性および／または多官能性のラジカル重合性単量体を一段以上重合して得られるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体である請求項 1 または 2 に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

【請求項 4】 100℃以上で加熱ストリップングする請求項 1～3 何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

【請求項 5】 スラリーへの水蒸気供給を伴う請求項 1～4 何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～5 何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法において、揮発性シロキサンを含む留出成分を冷却することにより揮発性シロキサンを分離する方法。

【請求項 7】 請求項 6 記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法において、揮発性シロキサンを含む留出成分を 17℃以下に冷却することにより揮発性シロキサンを分離する方法。

【請求項 8】 揮発性シロキサンを分離する際、固体として分離する請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 請求項 1～5 何れかに記載の方法により製造された揮発性シロキサンの低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂。

【請求項 10】 請求項 9 に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む難燃剤。

【請求項 11】 請求項 9 に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂と、熱可塑性樹脂および／または熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法、前記製造方法により得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂、前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む難燃剤、および前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む樹脂組成物に関する。さらには、前記ポリオルガノシロキサンの製造方法において留去される揮発性シロキサンの分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオルガノシロキサンもしくはポリオルガノシロキサン含有樹脂は、ポリオルガノシロキサン成分の優れた低温特性にもとづく物理特性やその特異な反応等を活かすことにより耐衝撃性改良・熱可塑性樹脂の難燃化をはじめ、塗料・コーティングなど様々な用途で利用されている。

【0003】

さらに環境上への配慮と安全性、さらに粘度・伝熱効率に代表される取扱性の観点から、水性媒体中に分散させた形でポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造・貯蔵・取り扱いができることへの要望は大きく、大きな市場を形成している。

【0004】

水性媒体中にポリオルガノシロキサンを微分散させたエマルジョンを製造する方法としては、酸性もしくは塩基性条件下で環状シロキサンやアルコキシシランなどを乳化重合する方法が一般的に知られている（特許文献 1 など）。この反応はシラノール（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）からシロキサン結合（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ）を形成する重縮合と加水分解による解重合反応との平衡反応であるため、特に水性媒体存在下では、重合終了すなわち平衡到達時において低分子量の揮発性シロキサンが生成する。この揮発性シロキサンはさらにビニル系単量体の重合を行ったとしても顕著には減少しない。よってこの揮発性シロキサンは、ポリオルガノシロキサン

またはその含有樹脂を例えば塩凝固・脱水・乾燥することにより、またはスプレー乾燥によりエマルジョン等から単離し、または塗布、コーティング等を行って水性媒体を除去する際に、排気ガスとして水性媒体とともに大気中に散逸するために、原料として無駄になるばかりでなく電気機器用途などでは接点を汚染するなどの問題を引き起こしたり、塗膜等の性能に悪影響を与える場合があった。そのため、揮発性シロキサンを低減させたエマルジョンを得る多くの研究が実施されている。

#### 【0005】

(変性) シリコーンオイルまたはシロキサンオリゴマーを出発原料として溶剤抽出(特許文献2)、または減圧加熱(特許文献3)、亜臨界または超臨界二酸化炭素抽出(特許文献4)などにより低分子量シロキサンを除去した後、機械的方法により高圧剪断下強制的に水性媒体中に微分散させてエマルジョンを製造することは容易に考えられる。また、それをさらに縮合反応させた後中和して重合/解重合の反応を停止する方法も公知である(特許文献5、6)。これらの方法で得られるポリオルガノシロキサンのエマルジョンは低分子量の揮発性シロキサンをわずかしかな含まないが、エマルジョンの安定性が悪く長時間貯蔵するとポリオルガノシロキサンと水性媒体が分離するなどの問題が発生する場合があった。また得られたエマルジョンの粒子径分布が広く、後に続くポリオルガノシロキサン含有樹脂を製造する際のグラフト変性反応が均質に行えないなど、改良が必要とされる場合があった。

#### 【0006】

長期貯蔵においても安定性を損なわずオイル成分の分離を伴わないポリオルガノシロキサンエマルジョンを得る方法、すなわちノニオン界面活性剤・イオン性界面活性剤・重合触媒存在下で環状オルガノシロキサンを乳化重合する方法において、揮発性シロキサンが低減される例が示されている(特許文献7)。しかしながらその理由は不明で制御方法は開示されておらず、また必ずしも揮発性シロキサンが減少するわけではないことが記載されている。さらに3官能以上の多官能性シランをゲル分率を制御しながら併用する方法においても同様の例が示されている(特許文献8)。これはシロキサン骨格への架橋構造導入により揮発性シ

ロキサンの生成確率を低減せしめたことに起因すると推測されるが、得られるポリオルガノシロキサンのゲル分率を制御するとはいえ、最終的に得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂もしくはその組成物がもろくなり、十分な機械的強度を発現できない場合があった。

#### 【0007】

揮発性シロキサンを低減したエマルジョンを得る別の方法として、加熱ストリッピングを行う方法が開示されている（特許文献9）。しかしながらバッチ法によるこの方法では、揮発性シロキサンは低減されるが、エマルジョン中のポリマーの粘度すなわち分子量が低下してしまうことが特許文献10において示されている。

#### 【0008】

特許文献10は、分子量低下の問題を同時に解決する手段を提供するもので、ポリオルガノシロキサンのエマルジョンを連続流通装置中にストリッピングガスとともに連続的に流通させることで短時間に加熱ストリッピングを済ませる技術である。しかしながら、この方法では連続ストリッピングのための専用装置が必要となる。

#### 【0009】

連続ストリッピングの専用装置を必要とせず、バッチ法ストリッピングでありながらポリオルガノシロキサンの分子量低下の問題を解決する方法が特許文献11に示されている。この技術では、環状シロキサンなどの低分子量シロキサンを重合触媒存在下懸濁重合してエマルジョンを得、重合触媒を中和した後、バッチ法ストリッピングにより揮発性シロキサン量を低減し、再度重合触媒を追加して縮合反応を再開し、さらに中和する方法が示されている。この方法では重合触媒の追加と中和の操作を繰り返すため操作が煩雑になり、生産性の観点から改良が望まれている。

#### 【0010】

別の方法として、ポリオルガノシロキサンのラテックスにケイ藻土を添加・攪拌して低分子量シロキサンを吸着させた後濾過して除去する方法が開示されている（特許文献12）。この方法では低分子量シロキサンを吸着したケイ藻土の処

理方法を確保する必要があった。

【0011】

特許文献9～12の技術はいずれも揮発性の低分子量シロキサンを低減する効果を十分に有するものであるが、ポリオルガノシロキサンまたはその含有樹脂をエマルジョンの形態で扱う必要があり、別の形態、すなわちそれらのスラリー形態で揮発性シロキサンを低減する方法は開示していない。

【0012】

例えば、ポリオルガノシロキサン含有樹脂製造時に発生した排気ガスなど、揮発性シロキサンとペンタンなどの炭化水素を含む流体をケイ藻土（F o i l）を充填したカラムに通して揮発性シロキサンと炭化水素を吸着させ、次いで乾燥空気により炭化水素のみを脱着させ、その後に水蒸気・水等で揮発性シロキサンを脱着させて回収し、カラム中のケイ藻土をさらに乾燥させてリサイクルする方法が特許文献13に記載されている。この方法は炭化水素と揮発性シロキサンをも分離できる点で優れている。一方で専用設備が必要となり、また工業的に用いるには設備が大型化するといった課題があり、最終的に揮発性シロキサンと水性媒体を分離する設備が別途必要になる。本発明が取扱おうとする、炭化水素を溶剤などに用いないエマルジョンの系などでは、より簡易な方法が望まれている。

【0013】

【特許文献1】

米国特許第2891920号明細書

【0014】

【特許文献2】

特開平07-330905号公報

【0015】

【特許文献3】

特開平07-278473号公報

【0016】

【特許文献4】

特開平06-107796号公報

【0017】

【特許文献5】

特開2001-288269号公報

【0018】

【特許文献6】

特開平11-222554号公報

【0019】

【特許文献7】

欧州特許第459500号明細書

【0020】

【特許文献8】

米国特許第5661215号明細書

【0021】

【特許文献9】

米国特許第4600436号明細書

【0022】

【特許文献10】

特開2002-249582号公報

【0023】

【特許文献11】

特開2002-284877号公報

【0024】

【特許文献12】

特開2002-121284号公報

【0025】

【特許文献13】

米国特許第5922108号明細書

【0026】

【発明が解決しようとする課題】



本発明の目的は、揮発性の低分子量シロキサンが低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂の新規な製造方法を提供することであり、前記製造方法により得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂、前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む難燃剤、および前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む樹脂組成物を提供することである。さらには、前記ポリオルガノシロキサンの製造方法において留去される揮発性シロキサンの分離・回収方法を同時に提供することである。

## 【0027】

### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、ポリオルガノシロキサン含有樹脂スラリーを加熱ストリッピングすることにより、揮発性シロキサンを低減できることを見出し本発明を完成するに至った。

## 【0028】

すなわち、本発明は、  
スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を加熱ストリッピングすることにより揮発性シロキサンを低減することを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法（請求項1）、  
スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂が、ラテックス状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を凝固して得られるものである前記記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法（請求項2）、  
ポリオルガノシロキサン含有樹脂が、ポリオルガノシロキサン系粒子の存在下に一官能性および／または多官能性のラジカル重合性単量体を一段以上重合して得られるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体である前記記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法（請求項3）、  
100℃以上で加熱ストリッピングする前記記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法（請求項4）、  
スラリーへの水蒸気供給を伴う前記記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法（請求項5）、  
前記記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法において、揮発性シロキサンを含む留出成分を冷却することにより揮発性シロキサンを分離する方法（請

求項6)、

前記記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法において、揮発性シロキサンを含む留出成分を17℃以下に冷却することにより揮発性シロキサンを分離する方法(請求項7)、

揮発性シロキサンを分離する際、固体として分離する前記記載の方法(請求項8)、

前記記載の方法により製造された揮発性シロキサンの低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂(請求項9)、

前記記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む難燃剤(請求項10)、

前記記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂と、熱可塑性樹脂および/または熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物(請求項11)、

に関する。

#### 【0029】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を加熱ストリッピングすることにより揮発性シロキサンを低減することを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法である。

#### 【0030】

本発明に用いるスラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂は、好ましくはラテックス状のポリオルガノシロキサン含有樹脂などを塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウムなどの塩で塩析したり、または塩酸などの酸により処理する方法で凝固すると簡便に得られる。その際他の樹脂、例えばポリメタクリル酸メチル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル系樹脂、ポリスチレン系樹脂などのラテックス、スラリーなどと共に凝固することもできる。なお、ここでいうラテックスとはエマルジョンを含む概念である。

#### 【0031】

加熱ストリッピングに際してはスラリー液面からの発泡を伴う場合があり、それを防止する目的で、必要に応じて消泡剤などを添加することができる。スラリー粒子は泡の膜厚みに対してそれ自体粒子径が相対的に大きいので、泡の表面張

力にむらを生じやすく、泡の生成を抑制する。特にラテックス状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を凝固して得たスラリーは、凝固に際してラテックス中に存在する界面活性剤の活性を著しく低下させており、エマルジョンからストリッピングする場合に比べて泡立ちが小さくて済み、消泡剤を用いるとしても少量、もしくは全く用いずに済む場合があるが、消泡剤を使用する場合、その種類・量ともに制限するものではないが、例えば、高級アルコール、シリカ・シリコーンオイル・界面活性剤を含んでなるエマルジョン消泡剤組成物、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック共重合体などを挙げることができる。また、泡分離器装置などの設備を用い、スチーム接触、もしくは冷却などによる消泡を行う方法も採用できる。

### 【0032】

前記スラリーの重量平均粒子径には制限はないが、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上であり、上限には特に制限はない。 $1\mu\text{m}$ を下回ると樹脂がコロイド状に分散するので後に水性媒体と分離することが困難になったり、泡立ちやすくなる場合がある。また前記スラリー形状には制約はなく、球状に限らず不定形であってかまわない。なお、本発明においては重量平均粒子径は体積平均粒子径をもって代用することができる。

### 【0033】

本発明におけるポリオルガノシロキサン含有樹脂に制限はないが、熱可塑性樹脂／熱硬化性樹脂などに配合した際マトリクス中に良好に分散し、耐衝撃性、場合によっては難燃性などの機能性が付与できる点からはポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体であることが好ましい。

### 【0034】

前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、例えば、特開2000-226420号公報、特開2000-834392号公報に開示されるごとく、1, 3, 5, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)などの環状シロキサン、ジメチルジメトキシシラン、テトラプロピルオキシシラン(TPOS)などの2官能以上のアルコキシシランと3-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどの



ッピングする際には、バッチ法・連続法のいずれの方法を採用してもかまわない。バッチ法による場合には、前記スラリーを必要に応じて耐圧式のバッチ式蒸留装置中に導入し、またはラテックス状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を前記バッチ式蒸留装置中に導入した後塩析を行って凝固する。その後に内部のスラリーを加熱昇温し、好ましくは $100^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $120^{\circ}\text{C}$ 以上、さらには $140^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $180^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $160^{\circ}\text{C}$ 以下、さらには $150^{\circ}\text{C}$ 以下の温度条件に維持する。この処理温度は高いほど短時間で効果的に揮発性シロキサンを低減することができる。しかしながら、 $180^{\circ}\text{C}$ を超える場合にはポリオルガノシロキサンの分解が起こる場合がある。処理温度が $100^{\circ}\text{C}$ を下回る場合には揮発性シロキサンが十分に低減するまでの時間が長くなり、もしくは十分な程度まで低減することができない場合がある。

#### 【0038】

内部スラリーの加熱昇温・温度維持は、装置の外部ジャケットから加熱する方法、装置内に設置する閉じた蒸気コイルで加熱する方法、水蒸気を直接スラリーに導入する方法、さらにはこれらの組み合わせにより行うことができる。水蒸気の導入を行う場合は、より高い揮発性シロキサンの気化効率を得るために適切に配置された多孔蒸気スプレーを用い、多くの小さな穴を通して供給することが好ましく、また内部のスラリー液面からかなり深い所で、好ましくはバッチ式蒸留装置の底部から、供給することが好ましい。

#### 【0039】

前記温度に維持している間に、揮発性シロキサンはバッチ式蒸留装置の上部から水蒸気とともに留出成分として排出される。この際、供給された液量と排出された液量とが完全に等量である必要はないが、過剰に水分が除去されないよう制御しながら水分を補うことが好ましい。水分供給はバッチ式蒸留装置中に新規な水を直接導入する方法が可能であり、また留出成分から後述の方法で回収した水をバッチ式蒸留装置内に戻すことも可能だが、加熱と水分供給の両機能を同時に達成できることから水蒸気供給による方法が好ましく用いられる。

#### 【0040】

前記温度に維持し、バッチ式蒸留装置の上部から留出成分の排出を行う時間（

処理時間)は特に制約はないが、処理温度によって好ましくは4時間以下、より好ましくは2時間以下、さらには1時間以下、さらに好ましくは45分以下であり、好ましくは10分以上、より好ましくは20分以上である。処理時間が短すぎると揮発性シロキサンが十分に低減せず、長すぎると生産性が低下し、またポリオルガノシロキサンの分解が起こる場合がある。

#### 【0041】

スラリーは静置すると樹脂成分が沈降する場合がある。その場合ストリッピングの効率が低下するばかりでなく、沈降した樹脂が融着し粗大化したり、蒸留装置内壁に融着するなどの問題を引き起こす場合がある。それを防止する目的で、バッチ式蒸留装置内部にスラリーを導入、もしくはラテックス状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を導入し凝固する段階から、加熱昇温・ストリッピング処理を経て、内部に残されたスラリーを排出するまでの間、攪拌を継続することが好ましい。

#### 【0042】

ストリッピング処理後にバッチ式蒸留装置内部に残留するスラリーは、揮発性シロキサン含有量が低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂からなるものである。必要に応じこれを脱水・乾燥することにより、ポリオルガノシロキサン含有樹脂を粉体またはクラムとして回収することができる。

#### 【0043】

加熱ストリッピングを連続法で行う場合には、あらかじめスラリー状態としたポリオルガノシロキサン含有樹脂を連続流通装置中に通過させる。連続流通装置は管状、筒状、タンク状などのものを用いることができ、また管状のものを用いる場合には直管状、円管状、スパイラル管状など様々な形状のものを用いることができる。直管状もしくは筒状のものを用いる場合には、例えば垂直下降方向、垂直上昇方向、水平方向その他の方向に流通させることができる。樹脂による閉塞を防止する観点からは直管状、筒状、タンク状のものが好ましく、個々のスラリー粒子間の処理時間むらを減らすためには直管状、筒状のものが好ましく用いられる。またバッチ法と同様の理由で水蒸気供給を行う場合には、垂直の直管状、筒状、タンク状のものが好ましく用いられる。

#### 【0044】

連続法においても、ストリップ処理を行う温度条件・時間はバッチ法と同様であり、必要な処理時間・スラリー処理量に応じて適切な大きさの連続流通装置を採用する。また加熱方法もバッチ法同様である。

#### 【0045】

連続法においても、揮発性シロキサンを含む留出成分は連続流通装置の上部から排出され、連続流通装置の排出部から揮発性シロキサン含有量が低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂スラリーを得ることができる。

#### 【0046】

バッチ法、連続法のいずれを用いる場合においても、処理に供するポリオルガノシロキサン含有樹脂スラリーの濃度は好ましくは1重量%以上、より好ましくは5%重量以上、さらには10重量%以上であり、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらには20重量%以下である。濃度が低すぎると生産性及びエネルギー効率が悪く、濃度が高すぎるとバッチ法の場合は攪拌不良により融着し、連続法の場合は閉塞などの問題が起こる場合がある。

#### 【0047】

本発明の方法により水蒸気とともに留出する揮発性シロキサンは、沸点を有するシロキサン化合物を含む概念である。例えば、大気圧下において350℃以下の沸点を有するシロキサン化合物を挙げることができる。ポリオルガノシロキサンの原料に依存するが、それら化合物の例としては、ヘキサメチルジシロキサン(MM)、オクタメチルトリシロキサン(MDM)、1, 3, 5-ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、1, 3, 5, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、1, 3, 5, 7, 9-デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、1, 3, 5, 7, 9, 11-ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)、1, 3, 5, 7, 9, 11, 13-テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン(D7)、1, 3, 5, 7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンなどを挙げることができる。また、メルカプトプロピル基、メタクリロイルオキシプロピル基、ビニル基、アリル基などグラフト交叉剤由来の官能基によ

り珪素原子上のメチル基が一部置換された化合物も例示できる。

#### 【0048】

本発明において、水蒸気とともに留出する揮発性シロキサンは、気体状態のまま米国特許第5922108号明細書に示されるケイ藻土カラム、または活性炭フィルターなどに通過させ、吸着させた後、必要に応じてこれを脱着して回収することができる。より優れた揮発性シロキサンの回収は、留出成分を通常知られている熱交換機などのコンデンサー等を経由して冷却することにより液化し、さらに液-液分離により軽液層として、または液体吸着フィルターを用いて回収する方法である。さらに優れた回収は、排出ガスを前述と同様に冷却して液化した後さらに17℃以下に冷却し、揮発性シロキサン成分のみを固化して濾過、遠心分離、サイクロンなどの固-液分離法により回収する方法である。固-液分離によるこの方法によれば、水分や水溶性成分から簡易に効率よく揮発性シロキサンのみを回収することができる。

#### 【0049】

かくして、揮発性シロキサンを低減させたポリオルガノシロキサン含有樹脂の新規な製造方法、および留出成分から揮発性シロキサン成分を効率よく回収する方法が提供される。また、本発明の方法を、特開平07-330905号公報、特開平07-278473号公報、特開平06-107796号公報などにより得られたオイル状のポリオルガノシロキサンを機械乳化したエマルジョンを用いる方法、特開2001-288269号公報、特開平11-222554号公報、米国特許第5661215号、米国特許第4600436号、特開2002-249582号公報、特開2002-284877号公報、特開2002-121284号公報などの先行技術に示される揮発性シロキサン低減方法と組み合わせることで、その場合にはより揮発性シロキサン量が低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂を得ることができる。

#### 【0050】

本発明はまた、前述のようにスラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を加熱ストリッピングすることにより揮発性シロキサンを低減せしめたポリオルガノシロキサン含有樹脂をも開示する。加熱ストリッピングを行った後に脱水して



水性媒体と分離し、乾燥すれば、粉体もしくはクラムとしてポリオルガノシロキサン含有樹脂を回収することができる。揮発性シロキサン含有量が抑えられているため、乾燥工程等における揮発性シロキサンの揮散が抑えられ、環境負荷が低減される。ポリオルガノシロキサン含有樹脂がポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる場合、ポリオルガノシロキサン粒子のグラフト変性前にエマルジョンなどの状態で加熱ストリッピングを行う場合に比べて、本発明の方法によればグラフト変性などの化学反応をすべて終了した後にスラリーに転換してから加熱ストリッピングを行う。そのためグラフト重合に際して、グラフト変成剤由来のグラフト点が熱による変質などを受けておらず、有効に利用される。例えばメルカプト基で変性したポリオルガノシロキサンを用いる場合、メルカプト基のスルフィド結合形成反応によるポリオルガノシロキサン分子間架橋など設計外の硬化反応が起こらない。またエマルジョンを加熱ストリッピングする方法ではエマルジョンの状態でいったん熱を加え、冷却した後凝固し、再度加熱して熱処理を行うと言うプロセスを経るが、本発明のスラリーを加熱ストリッピングする方法では加熱は1度だけで済む。そのため得られる樹脂に予想外の熱劣化をもたらす可能性を抑制できるばかりでなく、エネルギー的にも生産性の観点からも有利であり、さらに高温のスラリー状態で一定時間維持されるので脱水後の含水率が低減するという効果も同時に得られ、少ないエネルギーで、また短時間で乾燥を済ませることができるという利点も生じる。

#### 【0051】

本発明はまた、前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む難燃剤をも開示する。例えば、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体ラテックスから本発明のポリオルガノシロキサン含有樹脂を得、これをポリカーボネート系樹脂に配合して成形した場合には、前述の理由によりグラフト構造が良好に形成されるためポリカーボネート系樹脂中にポリオルガノシロキサン含有樹脂が良好に分散し、耐衝撃性・難燃性を良好に付与することができる。

#### 【0052】

さらに本発明は、前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂と熱可塑性樹脂および／または熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物をも開示する。前述と同じ理由により

良好にマトリクス樹脂中に分散するポリオルガノシロキサン含有樹脂が得られ、良好な耐衝撃性やヒートショック性などを付与することができるようになる。なお、本発明の樹脂組成物では必要に応じて顔料、酸化防止剤、ドリップ防止剤、フィラーなどを配合することができる。

### 【0053】

かくして、本発明の新規なポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法により揮発性シロキサン含有量が少なく、環境負荷の低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂が提供可能となる。また耐衝撃性・難燃性の良好な難燃剤、または耐衝撃性やヒートショック性などに優れた樹脂組成物を得ることができる。

### 【0054】

#### 【実施例】

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。以下「部」は「重量部」を表す。

#### 〔固形分含有率〕

ラテックスもしくはスラリーを130℃の熱風乾燥機で2時間乾燥し、(130℃で2時間乾燥した後の残渣の重量) / (乾燥前のもとのラテックスまたはスラリー重量) として算出した。

#### 〔重合転化率〕

(仕込み総量(部) × 固形分含有率 - (乳化剤仕込み量(部) + 無機酸及び／又は有機酸仕込み量(部) + ラジカル重合開始剤仕込み量(部) + 還元剤(部) + 酸化還元触媒(部))) / (仕込み単量体量(部)) として算出した。

#### 〔体積平均粒子径〕

シードポリマー、ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、日機装株式会社製のMICROTRAC UPA 150を用いて、光散乱法により体積平均粒子径(μm)および粒子径分布の変動係数(標準偏差/体積平均粒子径(%))を測定した。

#### 〔トルエン不溶分率〕

ラテックスにメタノールを添加することにより凝固してから一晩放置し、透明

な液層を除去した。さらにメタノールを添加して一晩放置してから透明な液層を除去、その後乾燥させてポリオルガノシロキサンを固体を得た。この0.3 gを室温にてトルエン100 mlに40時間浸漬後、上澄みを除去しトルエンが膨潤したトルエン不溶分を得、さらにそれを乾燥させた。トルエン不溶分率は、(トルエン乾燥後の重量) / (トルエン浸漬前の重量) として求めた。

#### [重量平均分子量 (Mw)]

トルエン不溶分率を得るときと同様にして、ポリオルガノシロキサンの固体を得た。この固体中のクロロホルム可溶分を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析することにより重量平均分子量 (Mw) を決定した。GPC分析においてはWaters社製GPCシステムを使用し、カラムはポリスチレンゲルカラム Shodex K-806およびK805 (昭和電工 (株) 製) を用い、クロロホルムを溶出液とし、ポリスチレン換算で解析した。

#### [揮発性シロキサン含有率]

ガスクロマトグラフ (GC) 解析により求めた。ラテックス、樹脂スラリー、もしくは粉体にメチルエチルケトンに添加して抽出を行い、内部標準としてオクタメチルトリシロキサンを添加した。カラム: Silicone DC-550, 20 wt %クロモソルブ WNAW# 60-80を充填した3 mm  $\phi$   $\times$  3 mを使用し、ガスクロマトグラフGC-14B ((株) 島津製作所製) で実施した。オクタメチルテトラシクロシロキサン (D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) 量を分析して求め、樹脂固形分に対するそれら総量の割合を揮発性シロキサン含有率とした。

#### [含水率]

樹脂の含水率は樹脂を130℃で2時間乾燥し、(乾燥した後の樹脂重量) / (乾燥前の樹脂重量) として求めた。

#### [耐衝撃性]

ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて-10℃でのアイゾット試験により評価した。

#### [難燃性]

UL 94 V試験により評価した。評価には1/16インチ (1.5 mm) 厚

の試験片を用いた。

(参考例 1) ポリブチルアクリレート系シードポリマー (SD-1) の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、水 400 重量部および 10% ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液を 12 部 (固形分) を混合したのち 50℃ に昇温し、液温が 50℃ に達した後、窒素置換を行った。その後ブチルアクリレート 10 部、*t*-ドデシルメルカプタン 3 部を加えた。30 分後、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.01 部 (固形分)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS) 0.3 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) 0.01 部、硫酸第一鉄 0.0025 部を添加し、1 時間攪拌した。ブチルアクリレート 90 部、*t*-ドデシルメルカプタン 27 部、および、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.09 部 (固形分) の混合液を 3 時間かけて連続追加した。その後、2 時間の後重合を行い、粒子径が 0.03  $\mu\text{m}$ 、重合転化率が 90% (*t*-ドデシルメルカプタンを原料成分とみなした) のシードポリマー (SD-1) を含むラテックスを得た。

(参考例 2、3) ポリオルガノシロキサン粒子 (S-1、2) の製造

表 1 に示す組成でホモミキサーにより 7500 rpm で 5 分間攪拌してシロキサンエマルジョンを調製した。別途、表 1 に示した量の固形分に相当するシードポリマー (SD-1) ラテックスを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに仕込んだ。このフラスコに先のエマルジョンを一括して添加した。窒素気流下系を攪拌しながら、次に 10% ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) 水溶液 1 部 (固形分) を添加し、その後 80℃ に昇温した。80℃ 到達後 15 時間反応させ、25℃ に冷却して 20 時間放置後、系の pH を 3% 水酸化ナトリウム水溶液で 6.5 にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子 (S-1、2) を含むラテックスを得た。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの体積平均粒子径およびトルエン不溶分率、重量平均分子量 ( $M_w$ )、揮発性シロキサン含有率を測定した結果を表 1 に示す。

【表1】

参考例		2	3	4	5
ポリオルガノシロキサン粒子		S-1	S-2	S-3	S-4
シードポリマー シロキサン イマルジョン	SD-1	-	2	-	2
	イオン交換水	300	300	300	300
	SDBS	0.5	0.5	0.5	0.5
	D4	96	94	96	94
	DSMA	4	-	4	-
	MP+DMS	-	4	-	4
重合触媒	DBSA	1	1	1	1
エマルジョン ストリップング	温度	-	-	140~150	140~150
	処理時間	-	-	0.5	0.5
重合転化率		85%	86%	85%	86%
体積平均粒子径		0.18	0.23	0.18	0.23
トルエン不溶分率		0%	0%	0%	7%
重量平均分子量(Mw)		160	170	87	103
揮発性シロキサン含有率		16%	15%	3.9%	4.2%

(参考例4、5) ポリオルガノシロキサン粒子(S-3、4)の製造

ポリオルガノシロキサン粒子(S-1、2)を含むラテックス1kgを加熱ジャケット、攪拌機、凝縮された液体を捕集できる容器を取り付けた還流冷却器、底部に配した蒸気吹込口、圧力計、温度計を備えた耐圧容器に仕込み、消泡剤としてエチレンオキサイド含有率22%のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック共重合体(日本油脂(株)製、商品名:プロノン102)を前記ラテックスの固形分に対して0.05部添加した。水蒸気供給を3kg/時で行い、140℃に到達後にストリップングを開始した。内液温を140~150℃で維持するように留出ガスの排出量を制御しながら、30分間ストリップングを行い、ポリオルガノシロキサン粒子(S-3、4)を含むラテックスを得た。重

合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの体積平均粒子径およびトルエン不溶分率、重量平均分子量（Mw）、揮発性シロキサン含有率を測定した結果を表1に示す。

（参考例6、7） ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（SG-1、2）の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水240部（オルガノシロキサン粒子を含むラテックスからの持ち込み分を含む）、および参考例2、3で得たポリオルガノシロキサン粒子（S-1、2）のラテックスを表2に示す量（ただし、表2は固形分相当）仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に表2に示す温度まで昇温した。表2に示す温度到達の1時間後に、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SFS）0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム（EDTA）0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を添加したのち、表2に示す組成のグラフト単量体の混合物（MG-1）を一括で追加し、60℃で1時間攪拌を続けた。その後、表2に示す組成のグラフト単量体の混合物（MG-2）を1時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに2時間攪拌を続けることによってポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（SG-1、2）のラテックスを得た。グラフト部すべての重合転化率、ラテックスの体積平均粒子径、揮発性シロキサン含有率を測定した結果を表2に示す。

【0056】

【表 2】

参考例		6	7	8	9	10	11
ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体		SG-1	SG-2	SG'-1	SG'-2	SG'-3	SG'-4
ポリオルガノシロキサン粒子	S-1	80	-	-	-	80	-
	S-2	-	80	-	-	-	80
	S-3	-	-	80	-	-	-
	S-4	-	-	-	80	-	-
重合温度		45	60	45	60	45	60
グラフト単量体1段目(MG-1)	AIMA	-	4	-	4	-	4
	TBPIPC	-	0.1	-	0.1	-	0.1
	MMA	20	16	20	16	20	16
	TBPIPC	-	0.2	-	0.2	-	0.2
グラフト単量体2段目(MG-2)	CHP	0.05	-	0.05	-	0.05	-
	温度	-	-	-	-	140~150	140~150
	処理時間	-	-	-	-	0.5	0.5
	ストリッピング	-	-	-	-	0.5	0.5
重合転化率(グラフト成分のみ)		99%	100%	100%	100%	99%	100%
体積平均粒子径		0.19	0.23	0.19	0.23	0.19	0.23
揮発性シロキサン含有率		14%	12%	4.3%	3.2%	4.1%	3.5%

(参考例 8、9) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG' - 1、2) の製造

ポリオルガノシロキサン粒子 (S-1、2) を含むラテックスのかわりにポリオルガノシロキサン粒子 (S-3、4) を含むラテックスを用いた以外は参考例 6、7 と同様とし、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG' - 1、2) を得た。グラフト部すべての重合転化率、ラテックスの体積平均粒子径、

揮発性シロキサン含有率を測定した結果を表2に示す。

(参考例10、11) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG' - 3、4)の製造

ポリオルガノシロキサン粒子(S-1、2)を含むラテックスのかわりにポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG-1、2)のラテックスを加熱ストリッピングし、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG' - 3、4)のラテックスを得た以外は、参考例4、5同様とした。結果を表2に示す。

(実施例1、2) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG-1、2)のスラリーストリッピング

参考例6、7で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG-1、2)のラテックスを水で希釈し、固形分含有率が15%となるように調整した後、2.5%塩化カルシウム水溶液4部(固形分)を添加して、凝固スラリーを得た。このスラリーをさらに水で希釈して固形分含有率が10%となるように調整した。このスラリー1kgを、加熱ジャケット、攪拌機、凝縮された液体を捕集できる容器を取り付けた還流冷却器、底部に配した蒸気吹込口、圧力計、温度計を備えた耐圧容器に仕込み、攪拌しながら水蒸気を3kg/時で供給した。内液温が145℃到達後にストリッピングを開始した。内液温を140~150℃で維持するように留出ガスの排出量を制御しながら、30分間ストリッピングを行ったのち、内部に残されたスラリーを排出した。その後にスラリーを脱水し、脱水ケーキを得た。ストリッピング中、留出した揮発性シロキサンを水蒸気とともに還流冷却器で凝縮して捕集する間、捕集容器を5℃に冷却した。ストリッピング終了後、捕集容器内の液温が10℃以下になったのを確認してから濾過し、揮発性シロキサンを回収した。脱水スラリーに含まれる揮発性シロキサンの含有率、脱水ケーキの含水率、回収した揮発性シロキサン量(スラリー中の固形分に対する割合)を表3に示した。

【0057】

次いで、脱水ケーキを乾燥し、得られた粉体3部を、ポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業株式会社製、商品名:ポリフロンFA-500)0.4部と



ともにポリカーボネート樹脂（出光石油化学株式会社製、商品名：タフロンFN1700A）100部に対して配合した。得られた配合物を2軸押出機（日本製鋼株式会社製 TEX44SS）で270℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。得られたペレットをシリンダー温度300℃に設定した株式会社ファナック（FANUC）製のFAS100B射出成形機で1／8インチのアイゾット試験片および1／20インチ難燃性評価用試験片を作成した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。結果を表3に示した。

【0058】

【表3】

実施例		1	2	3	4	5	6
ポリオルガノシロキサン含有樹脂		SG-1	SG-2	SG-2	SG-2	SG-2	SG-2
ストリップング または熱処理条件	温度	140～150	140～150	140～150	110～120	110～120	140～150
	処理時間	0.5	0.5	1	0.5	1	0.5
	内圧	0.26～0.36	0.26～0.36	0.26～0.36	0.10～0.11	0.10～0.11	0.26～0.36
揮発性シロキサン含有率		5.0%	4.8%	5.1%	9.1%	7.5%	5.2%
脱水ケーキの含水率		41%	39%	35%	50%	47%	42%
回収シロキサン量		7.7%	6.0%	5.8%	2.6%	3.9%	3.9%
難燃性(1/16 inch)	総燃焼時間	49	44	48	39	42	45
	ドリップ	0	0	0	0	0	0
耐衝撃性(アイゾット強)		29	31	28	33	31	29

(実施例3～5)

スラリーストリッピング処理の温度と処理時間を表3に示したとおりとした以外には、実施例2同様とした。結果を表3に示した。

(実施例 6)

ストリッピング中、留出した揮発性シロキサンを水蒸気とともに還流冷却器で凝縮して捕集する間、捕集容器を 25℃ に冷却したこと、ストリッピング終了後捕集容器内の液体を同温度で一晩静置してから上澄みの油分を回収した以外には、実施例 2 同様とした。結果を表 3 に示した。

(比較例 1、2)

参考例 6、7 で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG-1、2) のラテックスを水で希釈し、固形分含有率が 15% となるように調整した後に、2.5% 塩化カルシウム水溶液 4 部 (固形分) を添加して、凝固スラリーを得た。このスラリーをさらに水で希釈して固形分含有率が 10% となるように調整した。このスラリーを、ステンレスポット中で攪拌しながら 95℃ まで加熱し、30 分間 95℃ で加熱を継続した。その後脱水を行い、脱水ケーキを得た。脱水スラリーに含まれる揮発性シロキサンの含有率、脱水ケーキの含水率を表 4 に示した。なお、揮発性シロキサンの回収はできなかった。

#### 【0059】

得られた脱水ケーキは乾燥し、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート樹脂に配合して成形を行い、同様の評価を行った。結果を表 4 に示した。

(比較例 3、4)

参考例 6、7 で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG-1、2) のラテックスのかわりに参考例 8、9 で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG'-1、2) を用いた以外は、比較例 1、2 と同様とした。結果を表 4 に示した。

(比較例 5、6)

参考例 6、7 で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG-1、2) のラテックスのかわりに参考例 10、11 で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG'-3、4) を用いた以外は、比較例 1、2 と同様とした。結果を表 4 に示した。

#### 【0060】

【表 4】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリオルガノシロキサン含有樹脂 ストリップング または熱処理条件	温度	SG'-1 95	SG'-2 95	SG'-3 95	SG'-4 95	SG'-5 95	SG'-6 95
	処理時間	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	内圧	-	-	-	-	-	-
		11%	10%	2.0%	2.0%	2.6%	3.3%
揮発性シロキサン含有率		61%	58%	60%	64%	66%	59%
脱水ケーキの含水率		-	-	9.1%	9.3%	8.3%	7.9%
回収シロキサン量		46	42	77	108	53	56
難燃性(1/16 inch)	総燃焼時間	秒	42	77	108	53	56
	ドリップ	回	0	0	3	1	0
耐衝撃性(アイソット強度 -10°C)		30	33	25	18	32	28

以上の結果から、本発明の製造方法により得たポリオルガノシロキサン含有樹脂の脱水ケーキに含まれる揮発性シロキサンは低減されていることが分かる。また、脱水ケーキの含水率が低下していることも示された。すなわちこれは、後の乾燥工程において揮発性シロキサンの揮散と、乾燥負荷が低減されることを意味

する。さらに本発明の留出成分からの揮発性シロキサン分離方法により、良好に揮発性シロキサンが回収できることが分かる。また本発明の製造方法により得たポリオルガノシロキサン含有樹脂を配合したポリカーボネート樹脂は、上記の特徴と同時に、優れた難燃性と耐衝撃性のバランスを有することが示された。

#### 【0061】

#### 【発明の効果】

ポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造において、揮発性シロキサンを低減し、回収するための新規な方法が提供される。本発明の方法によれば、ポリオルガノシロキサン含有樹脂を最終的に粉体として回収する際必要な熱エネルギーと言った乾燥負荷が小さく、さらに排気ガス中の揮発性シロキサンによる環境負荷などが抑制される。同時に、得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂は製造時における熱劣化が抑制されているため予想外の品質低下が起こりにくく、例えばポリカーボネート樹脂に配合した場合には、良好な難燃性と耐衝撃性をバランス良く得ることができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 揮発性シロキサンを低減することを伴うポリオルガノシロキサン含有樹脂の新しい製造方法を提供すること。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサン含有樹脂を製造するに際して、スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を加熱ストリップングする。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社